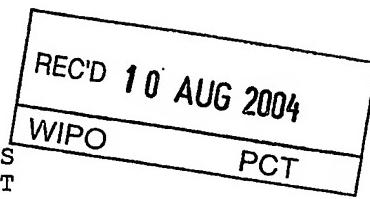


Helsinki 31.5.2004

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

20031082

Tekemispäivä
Filing date

17.07.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kuparirikasteiden sulattamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kailu
Tutkimusseloste

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 e
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ KUPARIRIKASTEIDEN SULATTAMISEKSI

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään kuparisulfidipohjaisten rikasteiden sulattamiseksi, jossa menetelmässä sulatuuksesta saatavaa kuonaa käsitellään 5 ainakin yhdessä hydrometallurgisessa vaiheessa.

Primääristen kupariraaka-aineiden käsittelemiseksi on lähinnä kaksi päälinjaaa. Toinen on rikastus-sulatus-raffinointielektrolyysilinja ja toinen liuotus, kuten 10 saliuotus-neste-neste-uutto ja talteenotto elektrolyyttisesti linja. Raaka-aineiden laatuun, ympäristösuojelullisiin, maantieteellisiin ja taloudellisiin syihin liittyen molemmat prosessointilinjat ovat kohtaamassa kasvavia vaikeuksia.

Lähettääessä rikastamaan kuparipitoisia raaka-aineita joudutaan usein toteamaan, että suuri osa mineraalisaatiota on hapettunutta ja ehkä vaikeasti vaahdotettavissa. Tällaisia ovat varsinkin kuparisilikaatteja ja rautaoksideja sisältävät kuparimalmiot. Myösken kuparisulfidi-pyriitti-sekarakeet voivat olla vaahdotusta ajatellen lähes mahdottomia. Oma ongelmakenttä sinäsä ovat hienorakeiset, 15 usein pyriittiset kuparisinkkilyjymalmiot. Näiden malmioiden käsitteily perinteisesti johtaa tavanomaisesti varsin heikkoon tulokseen saanteja ja rikastepitoinuuksia ajatellen. Kun kuljetuskustannukset sulattoon ovat hyvälaatuiseenkin rikasteella usein liian korkeat, niin sitä ne ovat vielä suuremmassa määrin heikkolaatuiseen rikasteelle. Tällöin lisäksi ympäristöhaitat kasvavat kahdella paikkakunnalla, esimerkiksi arseenin takia. Itse sulatusprosessi on tyypillisesti monivaiheinen, sisältäen sulatuksen esim. liekkisulatusuunissa, konvertioinnin, 20 anodiuunikäsittelyn, kaasulle rikkihappovalmistuksen ja kuonalle sähköuni- tai rikastuskäsittelyn. Kupariraaka-aine voi olla myös niin rikasta tai niin vähän rautaa sisältävä, että siitä tehdään yhdessä sulatusvaiheessa suoraan raakakuparia, blisteriä. Tällöin saatava kuona johdetaan sähköuniin pelkistettäväksi. Pelkistyksen tuloksena saadaan sula kuparirautaseos, joka johdetaan konvertointiin, ja kuona, jossa on yli 0,5 % kuparia. Vaihtoehtoisesti sähköuniakuona johdetaan lopun kuparin talteenottamiseksi rikastamoon, jolloin sähköuniissa tuotetaan anodiuuniin soveltuva raakakuparia. Suoran raakakuparisulatuksen 25 30

kuonan korkean kuparipitoisuuden vuoksi, tavallisesti 12 paino-% tai yli, ja usein korkeiden epäpuhtauspitoisuksien vuoksi, tällaisia käsittelyjä varten tarvittava investointi on korkea, samoin kuin käyttökustannukset, esimerkiksi sähköön hinnan takia.

5

- Mitä tulee toiseen valtamenetelmään – kasaliuotuksesta lähtevään prosessointiin, on silläkin edessä vaikeammat ajat. Niin kauan kuin malmi ei sisällä merkitävästi jalometalleja, eikä merkitävästi kuparia kalkopyriittina, CuFeS₂, tai muuna vaikeasti liukenevana yhdisteenä, on asia kohtuullisen hyvin. Kuitenkin pääsääntöisesti kasvava osa jo toiminnassakin olevien kaivosten raaka-aineesta muodostuu nimenomaan hidaskuikoisista kuparimineraaleista. Tämä merkitsee lisääntyviä kustannuksia. Tässä toisessa menetelmässä on myös se haitta, johon jo rakennetut laitokset joutuvat vähän kerrassaan mukautumaan, nimitäin lähes kaikkien kaivosten rajoittunut elinkä. Jos koko prosessiketju kaivoksesta katodikupariin pohjautuu yhteen esiintymään, on laitos tavanomaisesti kestävästi tilanteessa malmivarojen ehtyessä. Lopputulos on, että investoidun pääoman tuotto ei ole paras mahdollinen.

- Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tekniikan tason mukaisia haittauolia ja aikaansaada entistä parempi menetelmä kuparisulfidipohjaisten ri-kasteiden sulattamiseksi ja sulatuksen saatavan kuonaa käsittellään kuparin talteensaamiseksi ainakin yhdessä hydrometallurgisessa vaiheessa. Keksinnön olennaiset tunnusmerkit selviävät oheisista patenttivaatimuksista.
- 20 Keksinnön mukaisesti kuparisulfidipohjainen raaka-aine yhdessä kuonamuodostusaineen, hapetuskaasun ja prosessikierrosta saatavan kupariraaka-aineen kanssa johdetaan sulatusuuniin raakakuparin valmistamiseksi. Ainakin osa sulatusuuniin, kuten liekkisulatusuuniin, syötettävästä kuparisulfidipohjasta raaka-aineesta on sulatuksen saatavan kuonan hydrometallurgisessa 30 käsittelyssä aikaansaattua kuparisulfidipitoista raaka-ainetta. Sulatuksen saatava raakakupari johdetaan edelleen puhtaan kuparimetallin valmistukseen. Raakakuparin sulatuksen saatava kuona ja mahdollinen polymateriaali johde-

taan hapettuvissa olosuhteissa tapahtuvaan happoliutukseen, jotka hapettavat olosuhteet aiheuttavat kuonassa olevan raudan saostumisen ja kuparin liukenemisen. Happoliutuksesta saatavassa liuoksessa oleva kupari johdetaan edelleen kuparin poistoon konversiolla kuparisulfidipitoisen rikasteen avulla.

- 5 Kuparin konversiosta saatava kuparisulfidi palautetaan takaisin syötettäväksi raakakuparin suorasulatuksen. Kuparipoiston liuosjäännös, joka sisältää muita arvometalleja, kuten nikkelia ja sinkkiä, johdetaan tarvittaessa arvometallien talteenottamiseksi yhteen tai useampaan uuteen konversiovaiheeseen esimerkiksi rautasulfidin läsnä ollessa.

10

Keksinnön mukaisessa menetelmässä noin 25 %:a tai enemmän kuparia sisältävä raaka-aine sulatetaan yhdessä vaiheessa edullisesti suoraan raakakupariksi. Sulatuksen menevä kupari-raaka-aine voi sisältää jalometallien, kuten kulta, hopea, platina, palladium ja rhodium, lisäksi muutoin merkittävän määrän

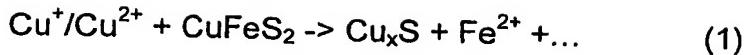
- 15 epäpuhtauksia, kuten sinkkiä, nikkelia, kobolttia, molybdeenia. Esimerkiksi nikkelipitoisuudet voivat olla välillä 1 – 2 %. Suorassa raakakuparisulatuksessa käytettävä kuona voi olla joko ns. silikaattipohjainen tai ferriittipohjainen raaka-aineen koostumuksesta riippuen. Siten esimerkiksi jos raakakuparisulatuksen tulevassa raaka-aineessa on merkittäviä pitoisuksia kobolttia tai nikkelia, kuo-
20 nassa pitää olla riittävästi spinellirakenteita muodostavia komponentteja, kuten ferriittiä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä raakakuparin valmistuksesta saatava kuona ja edullisesti raakakuparin sulatuksen poistokaasuista talteen otettu pöly

- 25 liuotetaan. Liuotukseen käytettävä reagenssi riippuu kuonan ja pölyn rakenteesta ja pitoisuksista; edullisimpia ovat rikkihappoa tai suolahappoa sisältävät liuokset tai niiden yhdistelmät. Ennen liuotusta kuona granuloidaan ja tarvittaessa jauhetaan. Liuotukseen, joka edullisesti suoritetaan lämpötila-alueella 50 – 105 °C, johdetaan hapon lisäksi konversiovaiheessa syntynyt rautapitoista hapanta
30 liuosta ja happipitoista kaasua esimerkiksi raudan hapettamiseksi hematiitiksi, götiitiksi tai jarosiitiksi. Keskeistä liuotusvaiheen toimivuudelle on, että liuosvaihetta ohjataan US-patenttien 5,108,495 ja 4,561,970 kuvauksen mukaisesti

keskeisten liukenevien ja saostuvien faasien pintatilaa ja reaktioita mitaten ja säätäen käyttäen apuna mineraalipohjaisten elektrodien avulla mitattuja mineraalikohtaisia potentiaaleja, impedanssiarvoja ja liuoksen pitoisuusarvoja. Erääänä syynä tähän on kuonissa ja pölyissä ainakin aika ajoin esiintyvät pinta-5 aktiivisia yhdisteitä muodostavat aineet, kuten tina, antimoni ja pii. Kun kuonasta ja pölystä on saatu arvoaineet liuokseen, niin jäljelle jävä kiintoaine on pesun ja mahdollisen lisäkäsittelyn jälkeen ympäristöä ajatellen harmitonta.

Raakakuparin valmistuksen kuonan liuotuksesta saatava liuos johdetaan kupari ja muiden arvoaineiden poistoon. Poisto tehdään ns. konversiolla lämpötila-10 alueella 80 – 200 °C, edullisesti 150 – 190 °C, atmosfäärisissä olosuhteissa tai vaihtoehtoisesti autoklaaviolosuhteissa. Jos käytetään autoklaaviolosuhteita, laitteena voi olla perinteinen monikammioinen reaktori tai ns. putkiautoklaavi, jossa sisään tuleva liete lämpiää poistuvalla lietteellä. Prosessin lämpötila mää-15 räytyy paitsi liuospohjasta, hapetus/pelkistysasteista, niin myös konversiossa käytettävien mineraalien laadusta ja raekoosta. Edullisesti kuparin ja muiden arvokomponenttien talteenottoon liuoksesta konversiovaiheissa käytetään myöskin edellä mainitun US-patentin 5,108,495 mukaista menettelyä. Konver-20 sio tehdään käyttäen esimerkiksi sulfidifaaseja, kuten CuFeS₂, Fe_{1-x}S, (Zn,Fe,Mn)S, PbS, NiS, FeS, poistettavasta arvokomponentista riippuen. Edullista on luokittaa käytettävä sulfidirikaste mahdollisimman suppealle raekoko-25 alueelle, jolloin vältytään tilanteelta, että esimerkiksi hienot kalkopyriitti (Cu-FeS₂)-rakeet muuttuvat Cu_xS:ksi ja muutamat, pinta-alaltaan pienä osaa, mutta painoltaan kohtalaista osaa edustavat karkeat CuFeS₂-rakeet reagoivat hi-30 taammin Cu_xS:ksi. Vaikka karkeaa CuFeS₂ ei jauhettaisikaan hienommaksi keskimääräinen konversionopeus saadaan täten suuremmaksi. Karkeammilla CuFeS₂-rakeilla on keskimääräistä tärkeämpää käyttää edellä mainittujen US-patenttien 5,108,495 ja 4,561,970 periaatteita pintarakenteiden säättöön. Pintarakenteiden säädön käytön tuomiin etuihin kuuluu mm.: - hapon, H₂SO₄, HCl jne., kierrätyksen mahdollistaminen Fe²⁺-suolan avulla joh-35 tuen konversiossa tapahtuvasta, tyyppiä



olevasta reaktiosta ja kuonan liuotuksessa tapahtuvasta raudan saostumisesta ja hapon vapautumisesta,

- 5 - sulatusprosessin syötteen kuparipitoisuus kasvaa, mikä on johtuen parantuneesta kuparin suorasta saannista raakakupariin tärkeää taloudelle,
- CuFeS_2 :n käyttö mahdollistaa köyhemmän kupariaaka-aineen käytön kuparin suorasulatuksessa, kun em. konversiosta tulee rikasta jalometallit sisältävä Cu_xS :aa raakakuparin sulatuksen siten, että sulatusuuniin tulee vähemmän
- 10 kuonautuvaa rautaa,
- tuotannon lisäykseen johtavat toimenpiteet voidaan tehdä edullisesti myös vanhoilla laitoksilla.

- Konversiossa saatu kuparisulfidituote, Cu_xS -tuote, sisältää tavallisesti 45 – 75 % kuparia, riippuen mm. CuFeS_2 -rikasteen sivukivi- ja FeS_2 -pitoisuuksista. Tämä konversiosta saatu kuparisulfidi johdetaan edelleen raakakuparin sulatuksen syötteeksi kuparirikasteen mukana. Konversiosta jäänyt esimerkiksi sinkkiä, nikkeilä, kobolttia ja rautaa sisältävä liuos johdetaan haluttaessa uuteen konversiovaiheeseen, johon lisätään rautasulfidia muuttamaan esimerkiksi liuoksessa oleva sinkki tai nikkeli omaksi sulfidikseen. Tarvittaessa konversiovaiheita voi olla kolme tai enemmän poistettavien arvokomponenttien määristä riippuen.

- Keksintöä selostetaan lähemmin seuraavassa viitaten oheiseen piirustukseen, 25 jonka kuvio esittää erästä keksinnön edullista sovellutusmuotoa skemaattisena virtauskaaviona.

- Keksinnön mukaisesti suspensionsulatusuuniin 1 syötetään kuparisulfidirikastetta 2, suspensionsulatusuunin kuonan jatkokäsittelyystä saatua kuparisulfidimateriaalia 3, happipitoista kaasua 4 ja kuonan muodostajaa 5. Sulatuksen yhteydessä syntyneet poistokaasut 6 johdetaan jätelämpökattilaan 7 ja sähkösuodattimeen 8, joissa poistokaasuista 6 erotetaan niiden mukana kulkeutunut kiinto-

aines, pöly 9. Suspensionsulatusuunin 1 sulatuksen yhteydessä syntvä raaka-kupari 10 poistetaan uunista 1 ja johdetaan jatkokäsittelyyn kuparimetallin ai-kaansaamiseksi sinänsä tunnetulla tavalla. Sen sijaan suspensionsulatusuunissa 1 syntvä kuona 11 jäähdytetään, hienonnetaan ja johdetaan liuotukseen 12.

- 5 Liuotukseen 12 johdetaan edullisesti myös poistokaasuista talteen otettu pöly 9. Liuotusvaiheeseen 12 johdetaan lisäksi rikkihappoa 13 ja ilmaa 14, samoin kuin liuotusvaiheeseen 12 palautetaan ainakin yhdessä liuotusvaihetta 12 seuraavassa prosessivaiheessa syntynyt rautaa 15 edullisesti sulfaattimuodossa happamessa liuoksessa.

10

- Liuotusvaiheessa 12 kuonassa 11 oleva kupari liukenee kuparisulfaatiksi 16. Sen sijaan kuonassa 11 oleva rauta saostetaan ja rauta menee liuotukseen jätteeseen 17. Liuotusvaiheessa 12 syntynyt olennaisesti rautavapaa sulfaattipitoisen liuos 16 sisältäen esimerkiksi kuparisulfaattia johdetaan edelleen konversiovaiheeseen 19, johon lisäksi syötetään kuparisulfidirikastetta 18 liuoksessa olevan kuparin käsittelyiseksi konversiolla. Konversio tapahtuu edullisesti seuraavan periaatereaktion (2) mukaisesti



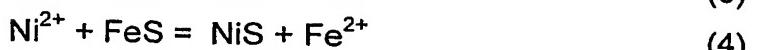
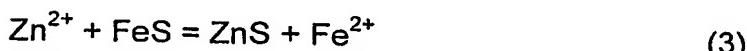
20

Reaktiossa (2) syntvä kiinteä kuparisulfidi (Cu_xS) palautetaan takaisin suspensionsulatusuunin 1 syötteeksi 3. Samoin reaktiossa (2) syntvä rautasulfaatti (FeSO_4) liuos palautetaan takaisin sulatuksen saatavan kuonan liuotusvaiheeseen 12.

25

Konversiovaiheesta 19 poistuva liuos sisältäen esimerkiksi kuonassa 11 olleet sinkin, nikkelin ja koboltin johdetaan tarvittaessa uuteen konversiovaiheeseen 20, johon syötetään esimerkiksi rautasulfidia 21 konversion mahdollistamiseksi seuraavien periaatereaktoiden (3) ja (4) mukaisesti:

30



Konversiovaiheen 20 reaktioissa (3) ja (4) syntvä rautasulfaattiliuos (FeSO_4) yhdistetään konversiovaiheesta 19 tulevaan liuokseen ja palautetaan takaisin liuotusvaiheeseen 12. Reaktoiden (3) ja (4) saostetut sinkki ja nikkeli 22 johde-
5 taan edelleen käsiteltäväksi haluttuun muotoon. Mikäli kuona 11 sisältää lisää arvometalleja, vastaavia konversiovaiheita voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi lyijylle ja koboltille.

Esimerkki:

10

Keksinnön mukaista menetelmää käytäen syötettiin liekkisulatusuuniin kupari-sulfidipitoista materiaalia siten, että syöte sisälsi 68,6 t/h kuparisulfidirikastetta sekä eksinnön mukaisesta konversiovaiheesta palautettua saostettua kupari-sulfidia 31,4 t/h. Syötteestä saatuiin muodostumaan 32,0 t/h raakakuparia sekä
15 68 t/h raakakuparisulatuksen kuonaa.

Raakakuparisulatuksen kuona johdettiin liuotusvaiheeseen, johon lisäksi syötettiin rikihappoa ja happea sekä menetelmän jatkovaiheissa syntynyt rautasulfaattiliuosta. Liuotusvaihe suoritettiin atmosfäriliuotuksena, jossa kupari liukeni
20 rikihappoon ja rauta saostettiin. Liuennut kupari johdettiin edelleen konversiovaiheeseen, johon lisäksi syötettiin kuparisulfidirikastetta 25,8 t/h. Sekä konversiovaiheeseen syötettävän rikasteen kupari että liuoksessa oleva kupari saatuiin konversiolla sulfidimuotoon, joka palautettiin liekkisulatusuunin syötteeksi. Konversiossa liuennut rauta palautettiin takaisin kuparin liuotusvaiheeseen saostet-
25 tavaksi. Kuonan sisältämät muut arvometallit johdettiin jatkokonversiovaiheeseen talteenottoa varten.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä sulfidisten kuparirikasteiden sulattamiseksi, jossa menetelmässä kuparisulfidipitoista materiaalia sulatetaan sulatusuunissa (1) raakakuparin ja 5 kuonan muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että ainakin osa (3) sulatusuunin (1) syötteestä on sulatuksessa syntyneen kuonan (11) hydrometallurgiseen jatkokäsittelyyn (12,19) syötetyn sulfidipohjaisen materiaalin (2) avulla aikaansaattua kuparisulfidipitoista (3) materiaalia.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksessa syntynyt kuona (11) käsitellään ainakin kaksivaiheisessa hydrometallurgiassa (12,19) jatkokäsittelyssä.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuona (11) liuotetaan (12) kuonan sisältämän kuparin saamiseksi liukoiseen muotoon ja kuparin sisältämä liuos (16) johdetaan konversiovaiheeseen (19) liukoisena kuparin muuttamiseksi sulfidipitoisen materiaalin avulla kuparisulfidimuotoon (3).
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksesta saatava kuona (11) on silikaattipohjainen.
- 25 5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksesta saatava kuona (11) on ferriittipohjainen.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liuotus (12) suoritetaan atmosfäärliliuotuksena.
- 30 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liuotus (12) suoritetaan lämpötilassa 50 – 105 °C.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liuotus (12) suoritetaan autoklaavissa.
9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** 5 siitä, että kuonasta liuotetun kuparin konversio (19) sulfidiksi suoritetaan lämpötilassa 90 – 200 °C.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonasta liuotetun kuparin konversio (19) sulfidiksi suoritetaan lämpötilassa 150 – 190 10 °C.
11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakakuparin sulatuksen poistokaasuista talteen otettu pöly (9) liuotaan yhdessä raakakuparin sulatuksen kuonan (11) kanssa.
15
12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuosvaihetta (12) ja konversiovaihetta (19) ohjataan keskeisten liukenevien ja saostuvien faasien pintatilaan ja reaktioita mitaten ja säätääen käyttäen apuna mineraalipohjaisten elektrodien avulla mitattuja mineraalikohtaisia potentiaaleja, impedanssiarvoja ja liuoksen pitoisuusarvoja.
20

